



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103000971 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201110274530. 1

(22) 申请日 2011. 09. 15

(71) 申请人 北汽福田汽车股份有限公司

地址 102206 北京市昌平区沙河镇沙阳路

(72) 发明人 乔贞美 吴生先 张会平 李志华

任晓玲 余修涛

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 贾玉

(51) Int. Cl.

H01M 12/06(2006. 01)

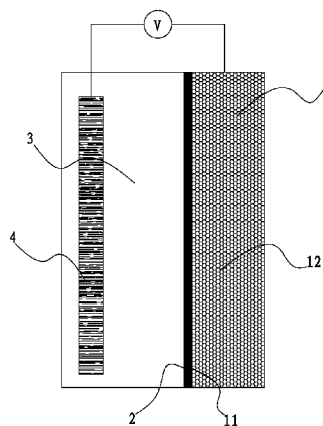
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

锂空气电池及其制作方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂空气电池及其制作方法。该锂空气电池包括空气正极、锂负极以及填充在所述空气电极和锂负极之间的有机电解液,其中,在所述空气电极的邻近所述有机电解液的一侧表面上设置有固体电解质层。根据本发明的锂空气电池,通过在空气正极的邻近所述有机电解液的一侧表面上设置固体电解质层,防止有机电解液向空气中挥发,同时抑制空气中的水分进入锂空气电池内部,从而使得锂空气电池能在敞开的工作环境中稳定工作。



1. 一种锂空气电池,其特征在于,包括空气正极、锂负极以及填充在所述空气电极和锂负极之间的有机电解液,其中,在所述空气电极的邻近所述有机电解液的一侧表面上设置有固体电解质层。

2. 根据权利要求1所述的锂空气电池,其特征在于,所述空气正极包括金属铝箔和形成于所述金属铝箔上的氧催化剂层。

3. 根据权利要求2所述的锂空气电池,其特征在于,所述氧催化剂层由载体和氧催化剂材料形成,所述氧催化剂材料选自铂纳米颗粒、金纳米颗粒、 α - MnO_2 纳米颗粒、 β - MnO_2 纳米颗粒、 γ - MnO_2 纳米颗粒、 MoN 纳米颗粒、 MnN 纳米颗粒、三元金属氮化物中的一种或几种。

4. 根据权利要求3所述的锂空气电池,其特征在于,所述氧催化剂层中氧催化剂材料的质量含量为为氧催化剂层总质量的5%以下。

5. 根据权利要求1所述的锂空气电池,其特征在于,所述固体电解质层由掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂构成,所述过渡金属元素包括 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt 及 Au 中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的锂空气电池,其特征在于,在所述掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂中,所述过渡金属元素的含有率相对于磷原子为1-50原子%。

7. 根据权利要求5所述的锂空气电池,其特征在于,所述固体电解质层由 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{PT}_{0.2}$ 构成。

8. 根据权利要求5所述的锂空气电池,其特征在于,所述固体电解质层的厚度为0.1-0.2微米。

9. 一种锂空气电池的制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 提供空气正极;

b) 在所述空气正极的表面上沉积固体电解质层;以及

c) 将沉积有所述固体电解质层的空气正极、有机电解液以及锂负极依序装配成锂空气电池,其中所述空气电极的沉积有固体电解质层一侧表面与所述有机电解液相邻。

10. 根据权利要求9所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,所述步骤a)包括:

a-1) 提供多孔铝箔基底;

a-2) 对所述多孔铝箔基底进行清洗并干燥;

a-3) 从所述多孔铝箔基底上引出正极引出线;以及

a-4) 在所述多孔铝箔基底上设置氧催化剂层,得到空气正极。

11. 根据权利要求10所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,

在步骤a-2)中,对所述多孔铝箔基底用丙酮进行清洗后再使用蒸馏水清洗3-5次。

12. 根据权利要求10所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,在步骤a-3)中,在所述多孔铝箔基底上焊接镍片作为正极引出线。

13. 根据权利要求10所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,步骤a-4)包括:将多孔碳和氧催化剂材料混合均匀后以乙烯氰作为溶解质与PEO型高分子锂电解液混合以制备氧催化剂混合物,将所述氧催化剂混合物旋转涂抹在所述多孔铝箔基底的表面上并干燥,以在所述多孔铝箔的表面设置氧催化剂层。

14. 根据权利要求13所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,所述氧催化剂材料

为铂纳米颗粒,金纳米颗粒, α - MnO_2 纳米颗粒, β - MnO_2 纳米颗粒, γ - MnO_2 纳米颗粒, MoN 纳米颗粒, MnN 纳米颗粒,三元金属氮化物中的一种或几种。

15. 根据权利要求 13 所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,所述氧催化剂层中氧催化剂材料的质量含量为氧化剂层总质量的 5% 以下。

16. 根据权利要求 9 所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,步骤 b) 包括:

在氮气气氛中通过溅射法、电阻加热蒸镀法、电阻束蒸镀法、电子束蒸镀法、激光磨损法中的一种在设置有氧催化剂层的多孔铝箔的表面沉积固体电解质层。

17. 根据权利要求 16 所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,所述固体电解质由掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂构成,所述过渡金属元素包括 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt 及 Au 中的一种或多种。

18. 根据权利要求 17 所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,在所述掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂中,所述过渡金属元素的含有率相对于磷原子为 1-50 原子%。

19. 根据权利要求 17 所述的锂空气电池的制作方法,其特征在于,在所述空气正极上同时射频溅射 Li_3PO_4 靶子和金属 Pt 靶子以得到由 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{Pt}_{0.2}$ 构成的所述固体电解质层。

锂空气电池及其制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及空气电池领域,特别涉及一种锂空气电池及制作该锂空气电池的方法。

背景技术

[0002] 有机体系锂空气电池在当前诸多的电池体系中具有较高的能量密度,理论能量密度为 5200Wh/kg,在实际应用中,氧气由外界环境提供,因此,排除氧气的质量后,有机系锂空气电池的能量密度达到 11140Wh/kg,高出现有电池体系的 1-2 个数量级。因此,目前作为超越正被广泛应用的锂离子电池的高容量二次电池而备受关注。

[0003] 然而,锂空气电池的研究刚刚起步,其应用仍面临着巨大的挑战。其中,在开放的在空气气氛下工作时,锂空气电池需要解决如何防止水汽进入电解液的问题,这是因为,有机液体电解液体系容易吸收水分而导致锂负极在空气中腐蚀。另外,通常的有机液体电解质存在容易挥发的问题,从而会影响电池的容量、使用寿命及电池的安全性。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决上述技术问题之一。

[0005] 为此,本发明的一个目的在于提出一种能在敞开的空气环境中稳定工作的锂空气电池。

[0006] 本发明的另一目的在于提出一种锂空气电池的制作方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种锂空气电池,包括空气正极、锂负极以及填充在所述空气电极和锂负极之间的有机电解液,其中,在所述空气电极的邻近所述有机电解液的一侧表面上设置有固体电解质层。

[0008] 根据本发明第一方面实施例的锂空气电池,由于在空气正极的邻近所述有机电解液的一侧表面上设置有固体电解质层,该固体电解质层既防止有机电解液向空气中挥发也可以抑制空气中的水分进入锂空气电池内部,从而使得锂空气电池能在敞开的工作环境中稳定工作。

[0009] 另外,根据本发明上述实施例的锂空气电池还可以具有如下附加的技术特征:

[0010] 根据本发明的一个实施例,所述空气正极包括金属铝箔和形成于所述金属铝箔上的氧催化剂层。

[0011] 根据本发明的一个实施例,所述氧催化剂层由载体和氧催化剂材料形成,所述氧催化剂材料选自铂纳米颗粒、金纳米颗粒、 α - MnO_2 纳米颗粒、 β - MnO_2 纳米颗粒、 γ - MnO_2 纳米颗粒、MoN 纳米颗粒、MnN 纳米颗粒、三元金属氮化物中的一种或几种材料形成。

[0012] 根据本发明的一个实施例,所述氧催化剂层中氧催化剂材料的质量含量为为氧催化剂层总质量的 5% 以下。

[0013] 根据本发明的一个实施例,所述固体电解质层由掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂构成,所述过渡金属元素包括 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt 及

Au 中的一种或多种。

[0014] 根据本发明的一个实施例,在所述掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂中,所述过渡金属元素的含有率相对于磷原子为 1-50 原子%。

[0015] 根据本发明的一个实施例,所述固体电解质层由 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{PT}_{0.2}$ 构成。

[0016] 根据本发明的一个实施例,所述固体电解质层的厚度为 0.1-0.2 微米。

[0017] 本发明第二方面提出锂空气电池的制作方法,包括以下步骤:a) 提供空气正极;b) 在所述空气正极的表面上沉积固体电解质层;以及 c) 将沉积有所述固体电解质层的空气正极、有机电解液以及锂负极依序装配成锂空气电池,其中所述空气电极的沉积有固体电解质层一侧表面与所述有机电解液相邻。

[0018] 根据本发明第二方面实施例的锂空气电池的制作方法,通过在空气正极的邻近有机电解液的一侧表面上设置固体电解质层,可以防止有机电解液向空气中挥发,同时抑制空气中的水分进入锂空气电池内部,从而使得锂空气电池能在敞开的工作环境中稳定工作。

[0019] 另外,根据本发明上述实施例的锂空气电池的制作方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0020] 根据本发明的一个实施例,所述步骤 a) 包括:a-1) 提供多孔铝箔基底;a-2) 对所述多孔铝箔基底进行清洗并干燥;a-3) 从所述多孔铝箔基底上引出正极引出线;以及 a-4) 在所述多孔铝箔基底上设置氧催化剂层,得到空气正极。

[0021] 根据本发明的一个实施例,在步骤 a-2) 中,对所述多孔铝箔基底用丙酮进行清洗后再使用蒸馏水清洗 3-5 次。

[0022] 根据本发明的一个实施例,在步骤 a-3) 中,在所述多孔铝箔基底上焊接镍片作为正极引出线。

[0023] 根据本发明的一个实施例,步骤 a-4) 包括:将多孔碳和氧催化剂材料混合均匀后以乙烯氰作为溶解质与 PEO 型高分子锂电解液混合以制备氧催化剂混合物,将所述氧催化剂混合物旋转涂抹在所述多孔铝箔基底的表面上并干燥,以在所述多孔铝箔的表面设置氧催化剂层。

[0024] 根据本发明的一个实施例,所述氧催化剂材料为铂纳米颗粒,金纳米颗粒, α - MnO_2 纳米颗粒, β - MnO_2 纳米颗粒, γ - MnO_2 纳米颗粒,MoN 纳米颗粒,MnN 纳米颗粒,三元金属氮化物中的一种或几种。

[0025] 根据本发明的一个实施例,所述氧催化剂层中氧催化剂材料的质量含量为氧化剂层总质量的 5% 以下。

[0026] 根据本发明的一个实施例,步骤 b) 包括:在氮气气氛中通过溅射法、电阻加热蒸镀法、电阻束蒸镀法、电子束蒸镀法、激光磨损法中的一种在设置有氧催化剂层的多孔铝箔的表面沉积固体电解质层。

[0027] 根据本发明的一个实施例,所述固体电解质由掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂构成,所述过渡金属元素包括 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt 及 Au 中的一种或多种。

[0028] 根据本发明的一个实施例,在所述掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂中,所述过渡金属元素的含有率相对于磷原子为 1-50 原子%。

[0029] 根据本发明的一个实施例,在所述空气正极上同时射频溅射 Li_3PO_4 靶子和金属 Pt 靶子以得到由 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{PT}_{0.2}$ 构成的所述固体电解质层。

[0030] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0031] 本发明的上述和 / 或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0032] 图 1 是根据本发明实施例的锂空气电池的制作方法流程图;和

[0033] 图 2 是根据本发明实施例的锂空气电池的结构示意图。

具体实施方式

[0034] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0035] 在本发明的描述中,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0036] 在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0037] 下面参考图 1 描述根据本发明的实施例的锂空气电池的制作方法。

[0038] a) 提供空气正极。

[0039] 关于空气正极没有特殊的限制,例如可以通过以下具体步骤提供空气正极:

[0040] a-1) 提供多孔铝箔基底。

[0041] a-2) 对多孔铝箔基底进行清洗并干燥。

[0042] 在步骤 a-2) 中,对多孔铝箔基底的清洗时,可以用丙酮进行清洗后再使用蒸馏水清洗,例如用丙酮清洗后在用蒸馏水清洗 3-5 次。由此,可以对多孔铝箔清洗的更加彻底,以满足作为基底的要求。

[0043] a-3) 从多孔铝箔基底上引出正极引出线。对铝箔基底清洗干燥后,在铝箔基底上引出正极引出线,由此,方便组装成电池。

[0044] 优选地,在步骤 a-3) 中,可以在多孔铝箔基底上焊接镍片作为正极引出线。

[0045] a-4) 在多孔铝箔基底上设置氧催化剂层,设置氧催化剂层后就得到需要的空气正极。

[0046] 具体地,步骤 a-4) 中可以包括:将多孔碳和氧催化剂材料混合均匀后以乙烯氰作为溶解质与 PEO 型高分子锂电解液混合以制备氧催化剂混合物,将所述氧催化剂混合物旋转涂抹在所述多孔铝箔基底的表面上并干燥,以在多孔铝箔的表面设置氧催化剂层。

[0047] 氧催化剂材料可以为铂纳米颗粒,金纳米颗粒, α - MnO_2 纳米颗粒, β - MnO_2 纳米颗

粒, γ - MnO_2 纳米颗粒, MoN 纳米颗粒, MnN 纳米颗粒, 三元金属氮化物中的一种或几种。

[0048] 氧催化剂层中氧催化剂材料的质量含量可以为氧催化剂层总质量的 5% 以下。b) 在空气正极的表面上沉积固体电解质层。

[0049] 具体地, 可以在氮气气氛中通过溅射法、电阻加热蒸镀法、电阻束蒸镀法、电子束蒸镀法、激光磨损法中的一种在设置有氧催化剂层的多孔铝箔的表面沉积固体电解质层。

[0050] 其中, 固体电解质由掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂构成, 所述过渡金属元素包括 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Ag 、 Ta 、 W 、 Pt 及 Au 中的一种或多种。

[0051] 优选地, 在掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂中, 过渡金属元素的含有率相对于磷原子为 1-50 原子%。

[0052] 例如, 可以在空气正极上同时射频溅射 Li_3PO_4 靶子和金属 Pt 靶子以得到由 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{PT}_{0.2}$ 构成的固体电解质层。

[0053] c) 将沉积有固体电解质层的空气正极、有机电解液以及锂负极依序装配成锂空气电池, 其中所述空气电极的沉积有固体电解质层一侧表面与所述有机电解液相邻。

[0054] 在空气正极上沉积固体电解质层后, 将沉积有固体电解质层的空气正极、有机电解液以及锂负极依序装配成锂空气电池。

[0055] 由此, 如图 2 所示, 通过上述制备方法制得锂空气电池可以包括: 空气正极 1、锂负极 4 以及填充在空气电极 1 和锂负极 4 之间的有机电解液 3。其中, 在空气正极 1 的邻近有机电解液 3 的一侧表面 11 上设置有固体电解质层 2。

[0056] 根据上述方法制得的锂空气电池, 通过在空气正极 1 的邻近有机电解液 3 的一侧表面上设置固体电解质层 2, 可以防止有机电解液 3 通过空气电极 1 而向空气中挥发, 同时抑制空气中的水分通过空气电极 1 而进入锂空气电池内部, 从而使得锂空气电池能在敞开的工作环境中稳定工作。

[0057] 根据本发明的一些实施例, 空气正极 1 包括金属铝箔 12 和形成于金属铝箔 12 上的氧催化剂层 (未示出)。金属铝箔 12 在锂空气电池中可以作为正极集流体, 其上形成有氧催化剂层, 可以克服空气中氧还原过程中的电化学极化, 使电池的效率提高。

[0058] 进一步地, 氧催化剂层由载体, 例如为多孔碳, 和氧催化剂材料形成, 氧催化剂材料选自铂纳米颗粒、金纳米颗粒、 α - MnO_2 纳米颗粒、 β - MnO_2 纳米颗粒、 γ - MnO_2 纳米颗粒、 MoN 纳米颗粒、 MnN 纳米颗粒、三元金属氮化物中的一种或几种材料形成。由此, 氧催化剂材料采用上述材料的一种或多种形成可以使氧催化剂层的催化效率更高。

[0059] 可选地, 所述氧催化剂层中氧催化剂材料的质量含量为为氧催化剂层总质量的 5% 以下。由此, 可以节约生产成本, 并将氧催化剂层的催化效果控制在较好的范围内。

[0060] 根据本发明的一个实施例, 固体电解质层 2 由掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂构成, 过渡金属元素包括 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Ag 、 Ta 、 W 、 Pt 及 Au 中的一种或多种。由此, 形成的固体电解质层 2 可以防止有机电解液 3 向空气中挥发, 同时抑制空气中的水分进入锂空气电池内部, 即防止空气中的水分进入有机电解液 3 中, 从而使得锂空气电池能在敞开的工作环境中稳定工作。

[0061] 进一步地, 在掺杂有过渡金属元素的氮化磷酸锂中, 过渡金属元素的含有率相对于磷原子为 1-50 原子%。由此, 可以使固体电解质层 2 的隔离水分的效果更好。

[0062] 例如, 在本发明的一个实施例中, 固体电解质层 2 可以由 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{PT}_{0.2}$ 构成。

[0063] 根据本发明的一些示例,固体电解质层 2 的厚度可以为 0.1-0.2 微米。由此,可以方便锂空气电池的加工,制作起来更加方便。

[0064] 下面通过具体实施例描述本发明的锂空气电池的制作方法。

[0065] 实施例 1

[0066] 将多孔铝箔用丙酮进行清洗,然后用蒸馏水清洗 3-5 次,烘干,制作成基底;然后在基底上焊接一个镍片作正极引出线。

[0067] 将多孔碳和 α - MnO_2 纳米颗粒按照质量比为 95% : 5% 混合均匀,然后加入 5% 质量的 PEO 型高分子锂电解液混合,用乙烯氰作为溶解质,旋转涂抹在上述多基底上烘干,得到锂离子空气电池的空气正极。

[0068] 在氮气气氛中,在基底的薄膜上同时射频溅射 Li_3PO_4 靶子和金属钛靶子,控制溅射速率,使得沉积产物化学式 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{PT}_{0.2}$,厚度 0.1-0.2 μm ,从而在空气正极上沉积形成固体电解质层。

[0069] 将沉积有所述固体电解质层的空气正极、金属锂负极以及有机电解液组装成电池。

[0070] 实施例 2

[0071] 将多孔铝箔用丙酮进行清洗,然后用蒸馏水清洗 3-5 次,烘干,制作成基底;然后在基底上焊接一个镍片作正极引出线;

[0072] 将多孔碳和铂纳米颗粒按照质量比为 95% : 5% 混合均匀,然后加入 5% 质量的 PEO 型高分子锂电解液混合,用乙烯氰作为溶解质,旋转涂抹在上述基底上烘干,得到锂离子空气电池的空气正极。

[0073] 在氮气气氛中,在基底薄膜上同时射频溅射 Li_3PO_4 靶子和金属 Pt 靶子,控制溅射速率,使得沉积产物化学式 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}\text{PT}_{0.2}$,厚度 0.1-0.2 μm ,从而在空气正极上沉积形成固体电解质层。

[0074] 将沉积有所述固体电解质层的空气正极、金属锂负极以及有机电解液组装成电池。

[0075] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0076] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,本领域的普通技术人员可以理解:在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

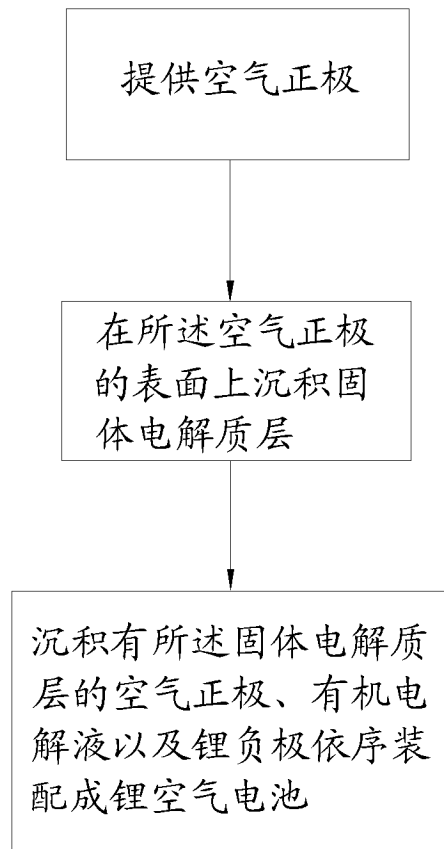


图 1

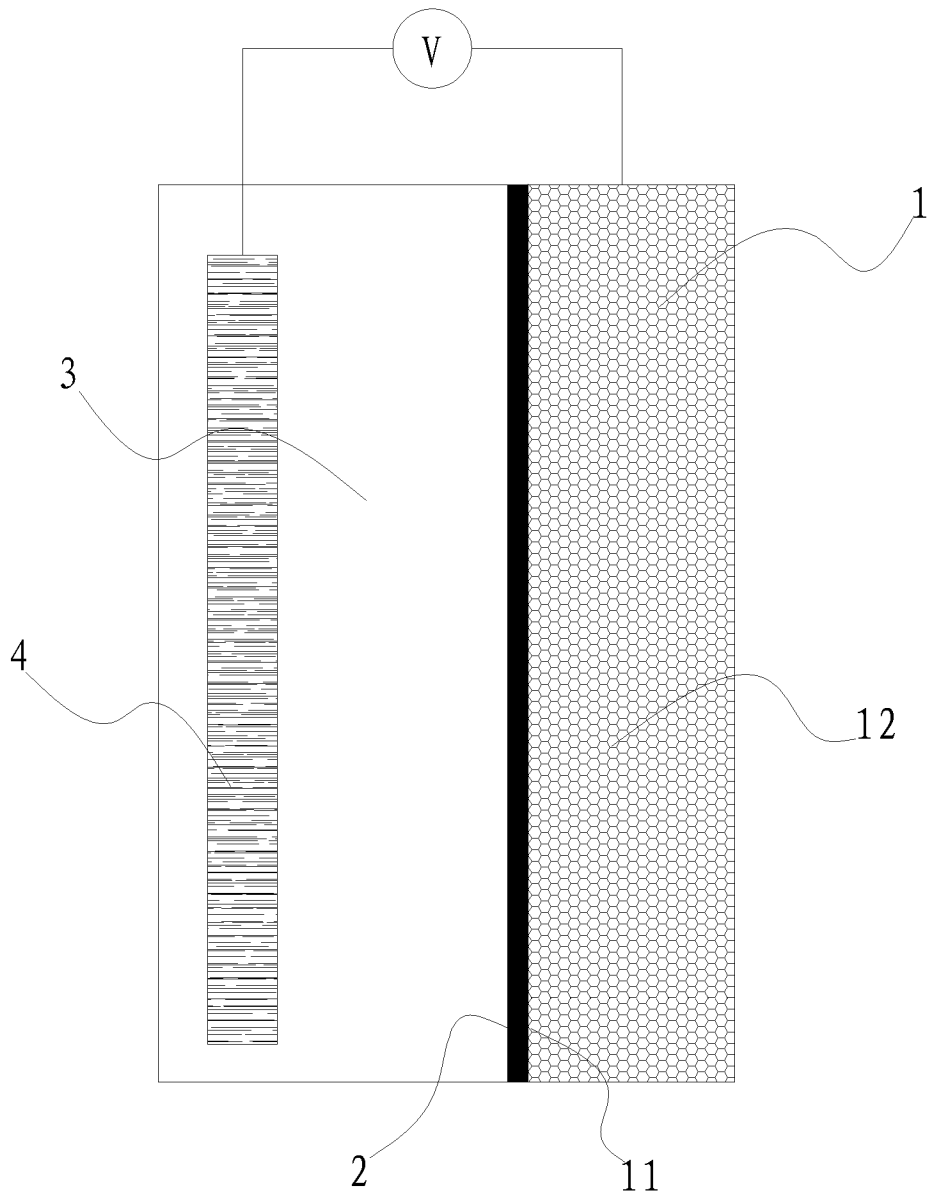


图 2